

PAT-NO: JP402064159A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02064159 A

TITLE: POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN
COMPOSITION

PUBN-DATE: March 5, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
ADACHI, TSUNEYUKI
NAGANO, SHIGEAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP63215627

APPL-DATE: August 30, 1988

INT-CL (IPC): C08L081/02, C08K005/10 , C08K007/02

US-CL-CURRENT: 524/277

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-64159

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 81/02
C 08 K 5/10
7/02

識別記号

L R C

庁内整理番号

8830-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-215627

⑯ 出願 昭63(1988)8月30日

⑰ 発明者 足立 恒行 奈良県奈良市六条緑町3-8-13

⑰ 発明者 永野 繁明 大阪府泉大津市東助松町3-3-31

⑯ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑰ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

1. 発明の名称

ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) ポリフェニレンサルファイド樹脂に離型剤として脂肪酸と一価アルコールとから成る下記(a)～(d)より選ばれた天然ワックスを添加してなるポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

- (a) キャンデリラワックス
- (b) カルナウバワックス
- (c) ミツロウ
- (d) ライスワックス

2) ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対し天然ワックスを0.05～3重量部含有してなる請求項第1項の樹脂組成物。

3) 請求項第1項のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物、繊維状強化材および/又は他の無機質充てん材とから成る強化ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、成形加工性の優れたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、ポリフェニレンサルファイドに離型剤として特定のワックスを少量配合することに依って、射出成形加工時に於て、成形品の金型からの型離れ性(以下離型性と言ふ)が飛躍的に向上し、成形加工時間の短縮化を実現したポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に関するものである。

「従来技術及び発明が解決しようとする課題」

ポリフェニレンサルファイド樹脂(以下、PPSと略す)は高い耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、難燃性を有している。更にガラス繊維、カーボン繊維などの強化材或いは炭酸カルシウム、マイカ等をはじめとする無機質充てん材を配合することに依って高度な機械的性質を発揮することが知られており、電子機器、家電機器、自動車電装部品、を中心とする機能性機構部品といった部品に広く

使用されている。

PPSのこれら部品は射出成形と称される加工法に依って主として生産されている。射出成形の最大の利点は、短時間の内に同一の形状の成形品を極めて大量に生産可能な点にある。射出成形のサイクルは、①射出時間（金型への溶融樹脂の充てん時間+樹脂の固化時間）、②冷却時間（金型内で固化後、③の離型工程に耐える剛性、強度となるのに必要な時間）、③離型時間（金型を開き、突出ピン等に依り成形品を取り出すに必要な時間）から主として構成されている。

しかしながら、PPS樹脂は一般には離型性が悪い樹脂と言われている。その原因是、種々考えられるが、主なものとして①金属との密着性が高い、②成形収縮率が比較的小さい等があげられる。かかる欠点が災いしてPPS樹脂の成形に際しては、樹脂の収縮が充分で、かつ高い突出力（離型抵抗）に耐えるだけの強度、剛性になる迄の充分な冷却時間が必要であり、結果としてPPSは離型性が悪く、かつ成形サイクルが比較的長いエンジニアリ

ングプラスチックスとして認識されている。

又、金型キャビティの抜き勾配が小さい場合、キャビティ内の金型の面粗度が大きい場合又キャビティの形状が複雑な場合は、離型突出し工程に於て極めて大きい離型抵抗が成形品に作用し、成形品に突出ピンの跡が残るか、あるいは、極端な場合には突出ピンが成形品をつき破り成形不可能な事態さえ生じる。

更には、冷却時間が比較的短い場合には、キャビティ内の成形品が充分な強度、剛性を有する迄に樹脂の温度が低下しておらず、大きな離型抵抗に耐えることが出来ず、突出ピンが成形品をつき破るといった場合が多い。

以上のように、PPS樹脂自体、金型との密着性が高く、かつ、成形収縮率が小さいという特性によって金型離型性が悪いという成形加工上重大な欠点を有している。このような離型性の欠点を改良する為の方策として金型キャビティへのシリコーンオイルのスプレー、ステアリン酸亜鉛等をPPS樹脂ペレット表面に微量付着させ、外部離型

剤としての効果を期待するもの、PPS樹脂ペレット製造時にシリコーンオイル、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末等を少量添加し、内部離型剤としての効果をねらった対策が構じられている。

しかしながら、上記の離型性の対策としてキャビティへのシリコーンオイルのスプレー等は離型効果には極めて優れる反面、数ショットに1回以上のスプレーを実施する必要がある。又、成形品にウェルド部がある場合、シリコーンオイルがウェルド部に集まり、PPSの弱点であるウェルド強度の低下を倍加する。更には、成形品が電気、電子部品に使用される場合には付着したシリコーンオイルによる電気接点障害を生じる恐れがある等数々の不都合が指摘されている。

又、ステアリン酸亜鉛等の金属石ケン類の外部添加は離型改良効果がPPS樹脂に対してはあまり見られない。

更には、シリコーンオイル、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末等の内部離型剤としての効果はある程度期待できるが、シリコーンオイルは上述の様

に電気接点障害という欠点を有する。又、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末については、PPS樹脂中に、多量に添加しなければ離型改良効果は現れないという欠点を有する。

「課題を解決するための手段」

発明者らは、鋭意研究の結果、PPSに微量の脂肪酸と一価アルコールとから成る特定の天然ワックスを添加することに依り、PPSの重大欠点である射出成形工程に於る離型性の改良を達成できることを見い出した。この離型性の改良程度は、離型剤としての上記天然ワックスを含まない場合に比べて約1/10の極めて小さな離型力でキャビティから成形品が得られると言ったのはらしいものであるだけでなく、成形工程に於る冷却時間の短縮化を実現すると共に機械的強度、電気的性能等が低下しない好ましい効果を有することが判った。

即ち、本発明は、基本的に、PPS樹脂及び離型剤としてキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ミツロウ、ライスワックスから選ばれる脂

脂肪と一価アルコールとから成る天然ワックスとから成り、又、エンジニアリングプラスチックスとしての耐熱性、強度、剛性を付与させるため、上記天然ワックスを含有するPPS樹脂組成物に繊維状強化材、好ましくはガラス繊維、カーボン繊維および／又は他の無機質充てん材を添加して成る強化PPS樹脂組成物も包含する。

本発明に於いて使用される離型剤としての天然ワックス、即ち天然エステルは脂肪酸と一価アルコールとから構成されており、通常天然ワックスとしてキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタノウ等の植物性のもの、ミツロウ、鯨ロウ、羊毛ロウ等の動物性のものが存するが、キャンデリラワックス(Candelilla Wax)、カルナウバワックス(Carnauba Wax)、ライスワックス(Rice Wax)、ミツロウ(Bees Wax)の四種が効果が極めて著しい為、使用される。また、PPS樹脂に対するかかる天然ワックスの添加量としては、PPS樹脂100重量部に対し0.05～3重量部が好ましく、その

量が0.05重量部未満では離型効果はあまり期待できない。一方、その量が3重量部を越すと、PPS樹脂の機械的性能低下が著しくなる。より好ましい量は、0.1～1重量部である。尚、上記天然ワックスとしては不純物を除去した精製品が向上した耐熱性を示すため好適である。

本発明に使用するPPS樹脂は一般式-

で示される構成単位を90モル%以上含むものが好ましく、その量が90モル%未満ではすぐれた特性の組成物は得難い。このポリマーの重合方法としては、P-ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水硫化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、P-クロルテオフェノールの自己縮合などがあげられるが、N-メチルビロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとP-ジクロルベンゼンを反応させる方

法が適当である。この時に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加することは好ましい方法である。共重合成分として50モル%未満であればメタ結合()、エーテル結合

()、スルホン結合

()、ビフェニル結合

()、置換フェニルスルフィド結合

合()、ここでRはアルキル、ニトロ、

フェニル、アルコキシ基を示す)、3官能フェニルスルフィド結合()などを含有して

いてもポリマーの結晶性、に大きく影響しない範囲でかまわぬが好ましくは共重合成分は40モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスル

フィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下がよい。

かかるPPS樹脂は一般的な製造法、例えば(1)ハロゲン置換芳香族化合物と硫化アルカリとの反応(米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号および特公昭45-3368号参照)(2)テオフェノール類のアルカリ触媒又は銅塩等の共存下における縮合反応(米国特許第3274165号、英国特許第1160660号参照)(3)芳香族化合物を塩化硫黄とのルイス酸触媒共存下に於ける縮合反応(特公昭46-27255号、ベルギー特許第29437号参照)等により合成されるものであり、目的に応じ任意に選択し得る。

本発明組成物には繊維状強化材、好ましくはガラス繊維およびカーボン繊維および／又は他の無機質充てん材を添加することができる。

使用され得るガラス繊維としては、素線直径5～20μmの無アルカリガラス繊維の表面にシリカ・プリント剤処理及び集束のためのペインダーと呼ばれる有機物で処理され、長さ3～6mmに

カットされた状態のものが好ましい。又、カーボン繊維としては、ポリアクリロニトリル系、ビニチ系のいずれも使用出来、通常、繊維直徑 5~20 μm で、エポキシ系樹脂、ナイロン系樹脂等で表面処理されたものもしくは非処理品が好ましい。

更に、他の無機充てん材としては、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、マイカ、ウォルストナイト、硫酸カルシウム、シリカ、ガラスビーズ、ミルドグラスファイバー、ミルドカーボンファイバー、酸化チタン、黒鉛、プロセスドミネラルファイバー、等が使用できる。

これら繊維状強化材及び他の無機充てん材の量的割合は、全樹脂組成物中 20~70 重量% である。尚、繊維状強化材と他の無機充てん材は、各各単独に使用も可能であるが、併用もできる。

さらに本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリアリレート、テフロン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリサルファン、ポリアリールサルファン、

ポリエーテルサルファン、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂などの 1 種類以上を添加することができる。

PPS樹脂への天然ワックスの添加は、公知の方法で行うことができる。例えば、粉状又はペレット状の PPS樹脂と、粉状、フレーク状、カ粒状の天然ワックスを（必要に応じ、ガラス繊維等強化材及び／又は炭酸カルシウム等の他の無機充てん材を一緒にして）あらかじめドラムタンブラー等の混合機で機械的に均一混合し、スクリュー式の 1 軸又は 2 軸混練押出機にて、加熱、浴融、混練工程を経て冷却、ペレット化することにより行なわれる。

尚、本発明の組成物には本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、防錆剤、結晶核剤、有機シラン化合物等の改質剤を添加することができる。

「実施例」

次いで、本発明を実施例を挙げて更に説明する。
(実施例-1)

米国フィリップス石油㈱より市販されている粉状の PPS樹脂；商品名ライトジ P-4 59.5 重量%，野田ワックス㈱より市販されている顆粒状のキャンデリラワックス；商品名精製キャンデリラワックス 20.5 重量%，および旭ファイバーグラス㈱製のチャップドグラスファイバー；商品名グラスロンチャップドストランド CS-03-MA497 40 重量%，合計 1.0 kg を、容量 50 L のドラム式タンブラーに入れ、約 1 分間 80 rpm の速度で均一混合した。

上記混合物を 6.5 mm 径、L/D=3.0 ベント付の 1 軸押出機にてシリンドー温度 320 °C、スクリュー回転数 100 rpm の条件で混練の後、穴径 Ø 4 のダイスより吐出させ、空冷の後ストランドカッタにて長さ 3 mm のペレットを作成した。

東芝機械㈱製の型締力 50 トンの射出成形機 IS-50 AM 型に、外径 Ø 30 mm 内径 Ø 28 mm 長さ

1.0 mm 抜き勾配 0.5° の筒型キャビティーを有する金型を装着し、金型温度 150 °C、成形機シリンドー温度 330 °C、射出圧力 800 kgf/cm²、射出時間 4 秒、冷却時間 1.5 秒の条件で成形を行った。冷却工程終了後の型開き、突出工程に於て、直径 Ø 1 mm の 3 本の突出ピンの 1 本に装着された圧力センサー（スイス国 KISTLER 社製 9221 型圧力センサー）にて突出ピンに作用する離型力を測定した所、3.0 kgf を示し、極めて小さい離型力で成形品を金型キャビティーより取り出す事が可能であった。

(実施例-2)

実施例-1 に於て、射出成形時の冷却時間を 1.0 秒、8 秒、6 秒と短縮した所、離型力は各々 3.2 kgf、3.5 kgf、3.7 kgf と何れも小さい離型力で成形品が得られた。

(実施例-3~6)

実施例 1 に於て天然エステルの種類と量を変えて実験した所、表-1 に示す様にいずれも小さい離型力で成形品が得られた。

(比較例 - 1)

実施例 - 1 に於て、天然エステルを含まない系、すなわち、PPS樹脂：ライトンP-4 60重量%およびトップドグラスファイバー：CS-03-MA497 40重量%に変えて実施した所、離型力25kgfと極めて大きな値を示し、離型性が悪いことが明らかであった。

(比較例 - 2)

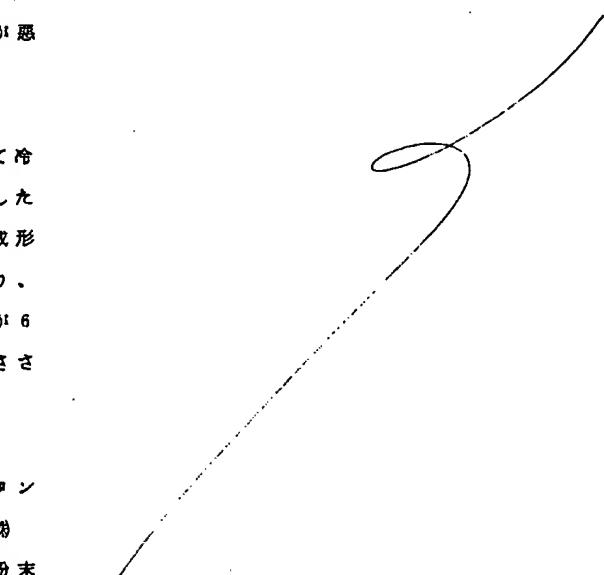
比較例 - 1 に於て、実施例 - 2 と同様にして冷却時間を10秒、8秒、6秒にそれぞれ短縮した所、10秒では離型力33kgfを示し、かつ成形品に深さ200ミクロンの突出ピンの跡が残り、成形品として欠陥品であった。又、冷却時間が6秒及び8秒の場合、突出ピンが成形品に突きさり、離型が不可能であった。

(比較例 - 3 ~ 5)

実施例 - 1 に於て、離型剤として、①モンタン酸ワックス、②シリコーンオイル（信越化学会 KF96H）及び③ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末にそれぞれ変えた所、離型力低下に効果が見られ

るもの、不充分であったり、成形品の外観を損じる結果を示した。

以上実施例、比較例につき、第1表にまとめた。



第1表

	実施例 - 1	同 - 2			同 - 3	同 - 4	同 - 5	同 - 6
組成								
PPS：ライトンP-4(重量%)	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	57.4	59.92
GF；CS-03-MA497(%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類		キャンアリラワックス	密ろう①	ライスワックス②	ライスワックス②	ライスワックス②	カルナバワックス③	
（重量%）	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.6	0.08
成形時の冷却時間(秒)	15	10	8	6	15	15	15	15
離型力 (kgf)	3.0	3.2	3.5	3.7	2.9	3.2	1.5	9.5
成形品外観								
突出ピン跡深さ(ミクロン)	<5	<5	7	10	<5	<5	<5	9
(注)								

(注) ① 脱臭精製密ろう低酸(野田ワックス社)

② ライスワックス#1()

③ 精製カルナバワックス#1()

別表 - 1 (続き)

	比較例 - 1	同 - 2			同 - 3	同 - 4	同 - 5
組成							
PPS ; ライトンP-4(重量%)	60.0	60.0	60.0	60.0	59.5	59.5	59.5
GF ; CS-03-MA497(%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類 ・ (重量%)	-	-	-	-	モンタン酸ワックス 0.5	シリコーンオイル 0.5	ポリ四フッ化エチレン 0.5
成形時の冷却時間(秒)	15	10	8	6	15	15	15
離型力 (kgf)	25	33			16	12	19
成形品外観							
突出ピン跡深さ(ミクロン)	45	200	←離型→ 不能		36	43	60
(注)						成形品表面に シリコーンがブ リード	

「発明の効果」

手続補正書(自発)

本発明の組成物は成形時の金型からの離型性に
優れている。

平成1年4月5日

特許庁長官 吉田文敏殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第215627号

2. 発明の名称

ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村茂邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876)弁理士 高橋勝利



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の第17頁の表1を別紙の如く訂正する。

以上

(別紙)

表 - 1

	実施例-1	同 - 2			同 - 3	同 - 4	同 - 5	同 - 6
組成								
PPS: ライトンP-4 (重量%)	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	58.4	59.92
GF: CS-03-MA497(%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類 / (重量%)		キャンデリラワックス	密ろう ^①	ライスワックス ^②	ライスワックス ^②	ライスワックス ^②	カルナバワックス ^③	
成形時の冷却時間 (秒)	15	10	8	6	15	15	15	15
離型力 (kgf)	3.0	3.2	3.5	3.7	2.9	3.2	1.5	9.5
成形品外観								
突出ピン跡深さ(ミクロン)	<5	<5	7	10	<5	<5	<5	9
(注)								

(注) ① 脱臭精製密ろう低酸(野田ワックス(株))

② ライスワックスM1()

③ 精製カルナバワックスM1()

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in releasability from a mold in the molding operation by incorporating a polyphenylene sulfide resin with a small amount of a specific natural wax, as a releasant, formed from fatty acid and monohydric alcohol.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a polyphenylene sulfide resin containing ≥90mol% of a unit of the formula with (B) as a releasant, 0.05-3 (pref. 0.1-1) pts.wt. of a natural wax selected from candelilla wax, carnauba wax and beeswax, formed from fatty acid and monohydric alcohol, and furthermore, if needed, (C) 20-70wt.% based on the whole resin composition, of a fibrous reinforcing material (pref. glass fiber or carbon fiber) and/or other inorganic filler (e.g., calcium carbonate, talc).

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

Releasant X
0.05 pts.wt.
Candelilla
Carnauba
Beeswax